



MicroPatent's Patent Index Database: Record 3 of 5 [Individual Record of JP6041288A]

Order This Patent Family Member(s)

JP6041288A ☐ 19940215 FullText

**Title:** (ENG) PRODUCTION OF HIGH-MOLECULAR-WEIGHT BIODEGRADABLE ALIPHATIC POLYESTER

**Abstract:** (ENG)

**PURPOSE:** To produce the title polyester which is biodegradable, has properties and moldability at least equivalent to those of the conventional polyolefins, can be prepared at very low cost, and has markedly improved heat stability.

**CONSTITUTION:** The production process comprises reacting a glycol with a dicarboxylic acid or its anhydride in the presence of 0.001-0.5 pt.wt., per 100 pts.wt. aliphatic polyester to be formed, a metallic compound as a reaction catalyst to produce an aliphatic polyester of a number-average molecular weight of 5000 or above and/or a weight-average molecular weight of 30000 or above, adding 0.01-3 pts.wt., per 100 pts.wt. said aliphatic polyester, phosphorus compound to the reaction mixture after the reaction and reacting the resulting mixture with 0.1-5 pts.wt., per 100 pts.wt. said aliphatic polyester, polyisocyanate compound to produce the title polyester of a number-average molecular weight of 10000 or above and/or a weight-average molecular weight of 50000 or above.

**Application Number:** JP 8073993 A

**Application (Filing) Date:** 19930407

**Priority Data:** JP 8073993 19930407 A X; JP 13906392 19920529 A X;

**Inventor(s):** TAKIYAMA EIICHIRO ; FUJIMAKI TAKASHI ; SEKI SHIGEKATSU ; HOKARI TAKAO ; HATANO YOSHITAKA

**Assignee/Applicant/Grantee:** SHOWA HIGHPOLYMER

**Original IPC (1-7):** C08G06378; C08G06316; C08G06382; C08G06388; C08G06391

**Other Abstracts for Family Members:** CHEMABS120(24)299584M; DERABS C93-379138



Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

BEST AVAILABLE COPY

# MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications			
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
<input type="checkbox"/> DE	69331451	D1	20020221	DE	69331451	A	19930527
				JP	13906392	A	19920529
				JP	8073993	A	19930407
<input type="checkbox"/> EP	0572256	A2	19931201	EP	93304132	A	19930527
				JP	8073993	A	19930407
				JP	13906392	A	19920529
<input type="checkbox"/> EP	0572256	A3	19940518	EP	93304132	A	19930527
				JP	8073993	A	19930407
				JP	13906392	A	19920529
<input type="checkbox"/> EP	0572256	B1	20020116	EP	93304132	A	19930527
				JP	8073993	A	19930407
				JP	13906392	A	19920529
<input type="checkbox"/> JP	6041288	A	19940215	JP	8073993	A	19930407
				JP	13906392	A	19920529
<input type="checkbox"/> KR	129794	B1	19980407	KR	9325662	A	19931129
				JP	8073993	A	19930407
<input type="checkbox"/> US	5310782	A	19940510	US	6960593	A	19930601
				JP	8073993	A	19930407
				JP	13906392	A	19920529

7 Publications found.  
Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication.  
Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

Add Selected Documents to Order

Display the Extended Patent Family

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-41288

(43) 公開日 平成6年(1994)2月15日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 G	63/78	N M F	7107 - 4 J	
	63/16	N N E	7107 - 4 J	
	63/82	N M T	7107 - 4 J	
	63/88	N L T	7107 - 4 J	
	63/91	N L L	7107 - 4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 4

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-80739

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 4 月 7 日

(31) 優先権主張番号 特願平4-139063

(32) 優先日 平4(1992)5月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 滝山 栄一郎

神奈川県鎌倉市西鎌倉4-12-4

(72) 発明者 藤巻 隆

神奈川県横浜市港南区野庭町634

4-442

(72) 発明者 関 重勝

群馬県高崎市元島名町687

(72) 発明者 穂刈 隆夫

群馬県高崎市中尾町698-107

(72) 発明者 波田野 善孝

新潟県東蒲原郡鹿瀬町8715

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 生分解性高分子量脂肪酸族ポリエステル製造方法

(57) 【要約】

【構成】 [A] グリコールおよびジカルボン酸またはその無水物を反応して、数平均分子量5,000以上および/または重量平均分子量30,000以上の脂肪酸族ポリエステルを合成し、その際反応触媒として金属化合物を生成する脂肪酸族ポリエステル100重量部に対し、0.001~0.5重量部併用し、[B] 反応が終了した時点で、リン化合物を該脂肪酸族ポリエステル100重量部に対し、0.01~3重量部添加し、次いで[C] 該脂肪酸族ポリエステル100重量部当たり0.1~5重量部の多価イソシアナート化合物を反応させて、数平均分子量を10,000以上および/または重量平均分子量を50,000以上とする方法。

【効果】 生分解性を備え、且つ従来から用いられているポリオレフィンと少なくとも同等の諸物性、成形性を有し、その上コストを極力少なく合成できる。さらに熱安定性が顕著に改善される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] 脂肪族または環状脂肪族グリコールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその無水物を反応して、数平均分子量5,000以上の脂肪族ポリエステルを合成し、その際、反応触媒として、有機または無機の金属化合物を、生成する脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.001~0.5重量部を併用し、

[B] 反応が終了した時点で、有機または無機のリン化合物を、該脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.01~3重量部添加し、次いで、

[C] 該脂肪族ポリエステル100重量部当たり0.1~5重量部の多価イソシアナート化合物を反応させて、数平均分子量を10,000以上とすることよりなる、生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項2】 [A] 脂肪族または環状脂肪族グリコールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその無水物を反応して、重量平均分子量30,000以上の脂肪族ポリエステルを合成し、その際、反応触媒として、有機または無機の金属化合物を、生成する脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.001~0.5重量部を併用し、

[B] 反応が終了した時点で、有機または無機のリン化合物を、該脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.01~3重量部添加し、次いで、

[C] 該脂肪族ポリエステル100重量部当たり0.1~5重量部の多価イソシアナート化合物を反応させて、重量平均分子量を50,000以上とすることよりなる、生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項3】 [A] 脂肪族または環状脂肪族グリコールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその無水物を反応して、数平均分子量5,000以上で且つ重量平均分子量30,000以上の脂肪族ポリエステルを合成し、その際、反応触媒として、有機または無機の金属化合物を、生成する脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.001~0.5重量部を併用し、

[B] 反応が終了した時点で、有機または無機のリン化合物を、該脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.01~3重量部添加し、次いで、

[C] 該脂肪族ポリエステル100重量部当たり0.1~5重量部の多価イソシアナート化合物を反応させて、数平均分子量を10,000以上且つ重量平均分子量を50,000以上とすることよりなる、生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項4】 [A] の脂肪族または環状脂肪族グリコールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその無水物の反応の際に、3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸またはその無水物および3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の多官能化合物を併用する、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製

造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、生分解性を有し、且つ従来のポリオレフィンの用途に適用可能な物性を有する生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製造方法に関するものである。さらに詳しくは本発明は、各種成形法による成形品を製造する際に安定で、フィルム、ブロー成形品、シート、フィラメント、発泡体等の製品を製造するのに好適な生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製造方法に関するものである。なお、ここで生分解性とは、試料を天然の土中または水中に埋没させたときに、ある期間経過後、分解して原形を止めない状態に消失する性質を意味するものとする。

## 【0002】

【従来の技術および課題】 生分解性プラスチックは、近年の環境保護の立場から注目されており、実用上十分な物性と必要な成形性並びに低コストを兼ね備えたポリマーの登場が求められていた。従来は、例えばポリエチレンにデンブンを混入したタイプのものがフィルムとして実用化されたが、デンブンの部分が土中で消失してもポリエチレンは残留することから必ずしも目的にかなうものとは考えられない。天然物、あるいは生物が生産する素材を用いて生分解性プラスチックを製造しようとする試みも数多く、その一部は実用化されてもいる〔実用・生分解プラスチック、シーエムシー出版（1992年）〕。しかし、汎用プラスチックに代え得るだけの物性、成形性を備えたタイプの生分解性プラスチックは見当たらない。

30 【0003】 脂肪族ポリエステルが生分解性であることはよく知られているが、同時に該ポリエステルの熱安定性が悪くて成形性に問題がある上、有用な物性を示す分子量まで反応出来ない欠点があり、実用に耐え得る高分子量の脂肪族ポリエステルは知られていなかった。

40 【0004】 本発明者らは、さきに数平均分子量が5,000以上、望ましくは10,000以上で、末端基が実質的にヒドロキシル基であるポリエステル100重量部に、0.1~5重量部の多価イソシアナートを反応させることにより、数平均分子量10,000以上、望ましくは20,000以上とすることで、各種用途に有用で成形品の製造が可能な生分解性を有する脂肪族ポリエステルの製造方法を見出すことができた。

50 【0005】 しかし、残された問題点として見出されたことは、ポリエステル合成時に併用した金属化合物触媒が残存し、これがポリエステルの成形時において、例えば200℃以上の高温で長時間、特に空気に触れた状態で保持されると、逆にポリエステルの分解剤として働き、ポリエステルの熱安定性を損なって著しく着色し、さらに分子量が低下し、場合によっては成形品の物性が低下することである。

【0006】従来のポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどの芳香族構造を含むポリエステル製造においては、着色を防止するために、芳香族リン酸エステルまたは亜リン酸エステル、例えばトリフェニルホスファイトを併用することが知られている。これらのリン化合物は、金属化合物触媒の効果を減殺することから、反応中ではなく反応終了後に添加されており、これはとくにポリエステルゴムの製造にみられる。すなわち、触媒の活性が残留していると、硬質レジン部分と軟質のゴム成分との間にエステル交換が起こるが、良好な性質のゴムを得るには、エステル交換を必要最低限に止めることが必要である。エステル交換が起こり過ぎると両成分の共縮合体が出来、これはゴムとしての性質を甚だしく損なうことになるからである。このために、リン化合物と触媒の活性との関係は、すなわち両者の使用割合は、幾分触媒の活性が残留するように調整されるのが普通である。

【0007】しかしながら、上記のようなリン化合物を単に脂肪族ポリエステル合成反応終了後に添加しただけでは、成形時に高温で保持された際に生じる着色、ならびに分子量低下といった分解反応を回避することができない。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、生分解性および改善された熱安定性を有し、しかも従来から用いられているポリオレフィンと少なくとも同等の諸物性および成形性を有し、その上製造コストを極力少なくできる高分子量生分解性脂肪族ポリエステルを得るために種々検討を重ねた結果、金属化合物触媒を用いた脱グリコール反応が終了した段階で、金属化合物の触媒作用を禁止するに十分なリン化合物を添加して反応を停止させた後、さらに、これと多価イソシアナート化合物とを反応させることによって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成することができた。

【0009】すなわち本発明の第1は、[A] 脂肪族または環状脂肪族グリコールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその無水物を反応して、数平均分子量5,000以上の脂肪族ポリエステルを合成し、その際、反応触媒として、有機または無機の金属化合物を、生成する脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.001~0.5重量部を併用し、[B] 反応が終了した時点で、有機または無機のリン化合物を、該脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.01~3重量部添加し、次いで、[C] 該脂肪族ポリエステル100重量部当たり0.1~5重量部の多価イソシアナート化合物を反応させて、数平均分子量を10,000以上とすることよりなる、生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製造方法を提供するものである。

【0010】また本発明の第2は、[A] 脂肪族または環状脂肪族グリコールおよび脂肪族ジカルボン酸また

はその無水物を反応して、重量平均分子量30,000以上の脂肪族ポリエステルを合成し、その際、反応触媒として、有機または無機の金属化合物を、生成する脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.001~0.5重量部を併用し、[B] 反応が終了した時点で、有機または無機のリン化合物を、該脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.01~3重量部添加し、次いで、[C] 該脂肪族ポリエステル100重量部当たり0.1~5重量部の多価イソシアナート化合物を反応させて、重量平均分子量を50,000以上とすることよりなる、生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製造方法を提供するものである。

【0011】さらに本発明の第3は、[A] 脂肪族または環状脂肪族グリコールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその無水物を反応して、数平均分子量5,000以上で且つ重量平均分子量30,000以上の脂肪族ポリエステルを合成し、その際、反応触媒として、有機または無機の金属化合物を、生成する脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.001~0.5重量部を併用し、[B] 反応が終了した時点で、有機または無機のリン化合物を、該脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.01~3重量部添加し、次いで、[C] 該脂肪族ポリエステル100重量部当たり0.1~5重量部の多価イソシアナート化合物を反応させて、数平均分子量を10,000以上と且つ重量平均分子量を50,000以上とすることよりなる、生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製造方法を提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記第1、第2および第3の発明の[A]の脂肪族または環状脂肪族グリコールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその無水物の反応の際に、3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸またはその無水物および3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の多官能化合物を併用する、前記の生分解性高分子量脂肪族ポリエステルの製造方法を提供するものである。

【0013】すなわち、有機または無機のリン化合物を併用することによって、高温で保持する際の着色、ならびに分子量低下といった分解反応に基づく、望ましくないトラブルはほぼ完全に解消することが見出された。理由は不明であるが、金属化合物触媒を失活させずに多価イソシアナート化合物を反応させ、しかる後に有機または無機のリン化合物を添加しても、熱安定化効果はほとんど期待出来ないことが判明している。

【0014】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

(脂肪族ポリエステル) 本発明の方法に用いられる脂肪族ポリエステルは、原料として①脂肪族または環状脂肪族のグリコールおよび脂肪族ジカルボン酸またはその無水物、あるいは、②脂肪族または環状脂肪族のグリコール、脂肪族ジカルボン酸またはその無水物および3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸ま

たはその無水物および3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の多官能化合物を用い、これら各成分をエステル化(脱水縮合)し、続いて金属化合物触媒の存在下、脱グリコール反応することにより合成される。

【0015】脱グリコール反応終了後の脂肪族ポリエステルは、数平均分子量は5,000以上、望ましくは10,000以上(第1および第4の発明)、重量平均分子量は30,000以上、望ましくは34,000以上(第2および第4の発明)、数平均分子量は5,000以上且つ重量平均分子量が30,000以上、望ましくは数平均分子量が10,000以上且つ重量平均分子量が34,000以上(第3および第4の発明)とするのがよい。数平均分子量が5,000未満、もしくは重量平均分子量が30,000未満、または数平均分子量が5,000未満且つ重量平均分子量が30,000未満であると、所望される物性を与えるために多価イソシアナート化合物の使用量を多くせざるを得ず、それはポリエステルとの熔融混合時にゲル化の危険性を著しく増大させることになり好ましくない。

【0016】脂肪族または環状脂肪族グリコールは、例えば次の種類があげられる。エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2-メチルプロパンジオール、1,3-ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物。これらのグリコールの中でエチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールが生成する脂肪族ポリエステルの融点を高め、生分解性を付与し、ポリオレフィンと同様の成形性を確保するために好ましい。

【0017】さらに、前記の脂肪族または環状脂肪族グリコールとエステル化するための脂肪族ジカルボン酸またはその無水物としては、例えばコハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、無水アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、シクロヘキサジカルボン酸などが挙げられる。これらの脂肪族ジカルボン酸またはその無水物の中では、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸またはドデカン二酸の使用が、前記グリコールと同様に、生成する脂肪族ポリエステルの融点を高め、生分解性を付与し、ポリオレフィンと同様の成形性を確保するために好ましい。

【0018】脂肪族または環状脂肪族グリコールと脂肪族ジカルボン酸またはその無水物とのとくに好ましい組み合わせは、エチレングリコールとコハク酸、1,4-ブタンジオールとコハク酸、1,4-ブタンジオールとコハク酸とセバシン酸、1,4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸、1,4-シクロヘキサジメタノールとセバシン酸であり、これらの組み合わせは生成する脂肪族ポリエステル

の融点を高め、生分解性を付与し、ポリオレフィンと同様の成形性を確保するために好ましい。

【0019】脂肪族または環状脂肪族グリコールと脂肪族ジカルボン酸またはその無水物の使用割合は、脂肪族ジカルボン酸またはその無水物1モルに対して、脂肪族または環状脂肪族グリコール1.05~1.2モル位が好適である。

10 【0020】本発明の生分解性高分子量脂肪族ポリエステルは、エステル化の際に目的を損なわない範囲内の3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸またはその無水物および3官能以上のオキシジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の多官能化合物を併用することにより、例えば分枝が導入されてその分子量分布が広がり、その結果優れた物性を有するフィルムおよびシートに成形可能となる。

【0021】3官能以上の多価アルコールの例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、トリアリルイソシアヌレートエチレンオキシド付加物などが挙げられる。また、脱水した形のモノエポキシ化合物であるグリシドールも使用し得る。

20 【0022】3官能以上の多価オキシカルボン酸またはその無水物としては、市販品がいずれも利用可能ではあるが、低コストで入手できるといった点からは、リンゴ酸、酒石酸並びにクエン酸が好適である。

【0023】3官能以上の多価カルボン酸またはその無水物の例としては、トリメシン酸、プロパントリカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、シクロペンタテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。とくに無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸が好適である。

30 【0024】上記の多官能化合物の各成分は、必要に応じて混合して用いることができる。多官能化合物の使用量は、脂肪族ジカルボン酸またはその無水物成分全体100モル%に対して、合計0.1~5モル%であり、エステル化の当初から加えることができる。

【0025】本発明においては、脱グリコール反応を行い、脂肪族ポリエステルの数平均分子量を5,000以上、もしくは重量平均分子量を30,000以上、好ましくは数平均分子量を5,000以上且つ重量平均分子量を30,000以上とする必要があるが、そのためには脱グリコール反応の触媒を併用する必要がある。それらの例には、チタン、錫、アンチモン、セリウム、ゲルマニウム、亜鉛、コバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムからなる群から選ばれた、少なくとも一種の金属の有機または無機の金属化合物があげられ、使用量としては、生成する脂肪族ポリエステル100重量部に対し、0.001~0.5重量部である。金属化合物触媒の使用量

が0.001重量部未満では、脱グリコール反応が遅くなって実用的ではなくなり、0.5重量部より多く用いても逆に分解反応を強める結果となり好ましくない。望ましい使用量は、金属の種類によっても異なるが、0.005~0.2重量部である。金属化合物触媒としては、例えば金属のアルコキサイド、有機酸塩、キレート、酸化物等が用いられ、とくにチタンの有機化合物例えばチタン酸アルキルエステル、チタンオキシセチルアセトネート、シュウ酸チタンなどの化合物が有用である。いわゆる生分解性ポリエステルは土中で微生物崩壊を受けるが、金属触媒または金属は土中に残留するとみられるので、安全なタイプでなければならない。そのような観点からすれば、望ましい金属としては、チタン、ゲルマニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどがあげられる。

【0026】エステル化反応は、160~230℃、5~16時間、好ましくは不活性ガス雰囲気下で実施することができる。この温度より低温では反応速度が遅く実用性に乏しい。またこの温度より高温では分解の危険性が高くなり避けたほうがよい。従って180~220℃の間の温度で第1段のエステル化反応を実施することが好ましい。エステル化反応は、脂肪族ポリエステルの酸価が30以下、好ましくは15以下、さらに好適には10以下に達するまで実施される。この場合、分子量が大きい程脱グリコール反応による分子量増大が円滑に行えるので、高分子量のものが望ましい。脱グリコール反応は、5 Torr以下の減圧下、170~230℃で2~16時間実施される。より好適には、1 Torr以下の高真空下、180~210℃で実施することが、反応速度および分解防止の点から望ましい。得られるポリエステルは、末端基が実質的にヒドロキシル基であり、酸価はゼロとなる。

【0027】かくして得られる脂肪族ポリエステルは、数平均分子量が5,000以上、もしくは重量平均分子量が30,000以上、または数平均分子量が5,000以上で且つ重量平均分子量が30,000以上であることが必要であり、ポリエチレンなどのポリオレフィンと同等の物性と成形性を確保し、且つポリエチレンなどのポリオレフィンの成形機を使用して成形品を製造するためには、融点が70℃以上であることが好ましい。但し、脂肪族ポリエステルの融点が70℃未満であっても許容される場合（例えばゴム）であれば、融点が70℃未満であっても適用可能である。数平均分子量が5,000未満、もしくは重量平均分子量が30,000未満、または数平均分子量が5,000未満で且つ重量平均分子量が30,000未満では、次の段階で多価イソシアナート化合物の添加量が多くなり、ゲル化の危険性が急増する他、ポリエステル中に多数のミクロゲルが発生し、所望の成形品が得られなくなる欠点を生ずる。

【0028】本発明においては、続いて有機または無機

のリン化合物を添加することによって一つの特徴を有する。例えば上記のようにして得られた脂肪族ポリエステルの熔融状態で、リン化合物を添加することができる。リン化合物は、安定剤として作用する。すなわち加熱に対する安定性を増し変色を防止すること、並びに粘度変化の低減に効果がある。本発明の方法に用いられるリン化合物としては、例えば次の種類があげられる。

(a) リン酸およびそのアルキルエステル類

市販品としては、トリアルキルエステルであるトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、アルキル酸性ホスフェート類（アルキル基がメチル、イソプロピル、ブチル、オクチル等）などがある。

(b) ホスホン酸有機エステル類

入手可能な市販品としては、ジブチルブチルホスホネートがあげられる。

(c) 亜リン酸、

単独、または他のリン化合物と併用し、最も強力な色相安定効果、ならびに酸化分解防止的な働きが認められる。

(d) 亜リン酸有機エステル類

例えばジブチル水素ホスファイトが市販され、本発明に利用可能である。その他、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（モノおよび/またはジノニルフェニル）ホスファイト、トリスイソデシルホスファイト等が挙げられる。

(e) 無機リン化合物

例えばポリリン酸である。

【0029】市販のリン酸は水を含んでいる場合がほとんどであるので、ポリリン酸の方がポリエステルの分子量低下を起こさず実用的な価値がある。五酸化リンも利用可能であるが、強い吸湿性のため取扱性に難がある。ポリオレフィンなどではリン酸、亜リン酸などの無機リン化合物をそのまま用いると、混和性の点で均一混合に難点があるが、脂肪族ポリエステルは、リン化合物に含まれている水分に注意を払えば、そのままでも高温混合が可能である。前出したリン化合物の中では亜リン酸、亜リン酸有機エステルが優れた効果を示し、本発明の目的には十分であることから、これを中心に本発明を記述する。

【0030】本発明の方法に利用するリン化合物の使用量は、脱グリコール反応に用いる金属化合物触媒の種類と使用量によって相違するが、脱グリコール反応終了後に生成した脂肪族ポリエステル100重量部に対して0.01~3重量部、より望ましくは0.01~1重量部である。亜リン酸に関していえば、0.01~0.5重量部、望ましくは0.01~0.3重量部である。0.01重量部未満では上記のような効果が現れ難く、3重量部

を超えて加えても特に効果が增大することはない。亜リン酸であれば0.3重量部を超えて加えても効果の増加は認められない。亜リン酸を始めとするリン化合物は150℃以上250℃以下の温度で熔融した脂肪族ポリエステルに加えられる。

【0031】さらに本発明の特徴の一つは、多価イソシアナート化合物の所望量を脂肪族ポリエステルに熔融状態で加えることにより、得られる生分解性高分子量ポリエステルの数平均分子量を10,000以上、もしくは重量平均分子量を50,000以上、または数平均分子量を10,000以上で且つ重量平均分子量を50,000以上とすることである。熔融粘度は、数平均よりも重量平均の分子量の寄与率が高い。例えばフィルム成形等においては、数平均分子量が同一レベルでも重量平均分子量が異なるときは成形性が相違し、極力重量平均分子量の大きいことが望ましい。このことが本発明で重量平均分子量を特定した理由である。

【0032】(多価イソシアナート化合物)それらの多価イソシアナート化合物の例としては、例えば次の種類があげられる。2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナートと2,4-トリレンジイソシアナートとの混合体、ジフェニルメタンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、並びにジイソシアナートと多価アルコールとの付加体、さらにはジイソシアナートの3量体である。中でも、ヘキサメチレンジイソシアナート、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、などの脂肪族ならびに環状脂肪族のジイソシアナートが、生成されるポリエステルの着色防止といった点から特に本発明には適している。

【0033】多価イソシアナート化合物の使用割合は、リン化合物を添加した脂肪族ポリエステル100重量部当たり、0.1~5重量部、望ましくは、0.5~3重量部である。0.1重量部未満では添加の効果が乏しく、5重量部を超える添加はゲル化の危険性を増大させる。多価イソシアナート化合物の脂肪族ポリエステルへの添加は、該脂肪族ポリエステルの融点以上の熔融状態で行われる。この際、反応時に既存のウレタン化触媒を用いることは差し支えない。

【0034】本発明により得られる数平均分子量が10,000以上、もしくは重量平均分子量が50,000以上、または数平均分子量が10,000以上で且つ重量平均分子量が50,000以上の生分解性高分子量脂肪族ポリエステルは、天然の土中あるいは水中で生分解性を示し、組成にもよるが3カ月~1年位で原形を消失

するに至る。本発明により得られる生分解性高分子量脂肪族ポリエステルには、その実用化に当たって、有機または無機のフィラー、補強剤、安定剤、滑剤、オリゴマーまたはポリマー等を併用できることは勿論である。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0036】なお、融点はDSC(示差走査熱量計)法によって測定した。また、分子量測定は次のGPC測定により行った。

Shodex GPC SYSTEM-11(昭和電工社製)

溶離液  $\text{CF}_3\text{COONa}$  5mM/HFIP(ヘキサフルオロイソプロパノール)

サンプルカラム

HFIP - 800P

HFIP - 80M×2本

リファレンスカラム

HFIP - 800R×2本

20 ポリマー溶液 0.1wt%, 200μl

カラム温度 40℃

流量 1.0ml/分

圧力 30kg/cm<sup>2</sup>

検出器 Shodex RI

分子量スタンダード PMMA(Shodex STANDARD M-75)

【0037】実施例 1

脂肪族ポリエステル(a)の合成

30 攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した3lのセパラブルフラスコに、1,4-ブタジオール1,000gおよびコハク酸1,180gを仕込み、200~205℃、窒素気流中でエステル化して酸価8.9とした後、テトライソプロピルチタネート0.35gを加え、最終的には0.5torrの減圧下、215~220℃で8時間脱グリコール反応を行い、数平均分子量16,800、重量平均分子量43,700の脂肪族ポリエステル(a)を得た。これは、僅かにアイボリー色を帯びた白色結晶で、融点は115℃であった。この脂肪族ポリエステル(a)500gを1lのセパラブルフラスコに採り、窒素気流中200℃で亜リン酸0.5gを加えた。色は純白色となった。これにさらにヘキサメチレンジイソシアナート7gを加えた。粘度は急速に増加したが、ゲル化はしなかった。得られた生分解性高分子量脂肪族ポリエステル(A-1)は、融点約117℃、数平均分子量32,900、重量平均分子量102,000であった。別に比較のために、同様に脂肪族ポリエステル(a)500gを200℃に熔融し、窒素気流中でヘキサメチレンジイソシアナート7gを加えて、増粘したポリエステル(A-2)を得た。これの数平均分子量は32,500、融点約117℃、重量平均分子量は99,2



00であった。

【0038】以上のようにして得られた、生分解性高分子量脂肪族ポリエステル(A-1)および比較のために単に増粘されたポリエステル(A-2)を、200℃で熔融し、液状の状態では色相を測定した。

ポリエステル(a)      ハーゼン色数      200

ポリエステル(A-1)      ハーゼン色数      70

ポリエステル(A-2)      ハーゼン色数      450

さらに200℃で1時間空气中で保持した時の色相変化は次のようであった。

ポリエステル(a)      ハーゼン色数      400

ポリエステル(A-1)      ハーゼン色数      100

ポリエステル(A-2)      ハーゼン色数      >500

ガードナー色数      2~3

上記の比較から、亜リン酸の添加は、色相の熱安定性に甚だ有効であることが分かる。

#### 【0039】実施例 2

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した3lのセパラブルフラスコに、エチレングリコール690g、コハク酸1,180g、二酸化ゲルマニウム3gおよびチタンオキシセチルアセトネート0.15gを仕込み、窒素気流中200~205℃にエステル化して酸価6.1とした後、最終的には0.4torrの減圧下、8時間210~215℃に8時間、脱グリコール反応を

\* 行った。融点約102℃の脂肪族ポリエステル(b)が得られた。脂肪族ポリエステル(b)の数平均分子量は17,100、重量平均分子量は40,300であった。

脂肪族ポリエステル(b)500gを1lセパラブルフラスコに採り、180℃に窒素気流中で熔融後、ジフェニルイソデシルホスファイト(城北化学(株)製JPM-311)を2.5g加えた。これにさらに、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート10gを190℃で加えた。粘度は急速に増大したがゲル化はしなかった。得られた生

10 分解性高分子量脂肪族ポリエステル(B-1)は、僅かにアイボリー色を帯びた白色結晶であり、融点約105℃、数平均分子量38,200、重量平均分子量177,000であった。別に比較のために、脂肪族ポリエステル(b)500gを1lセパラブルフラスコに採り、190℃で同様に水素化ジフェニルメタンジイソシアナート10gを加え、淡黄褐色、融点約105℃、数平均分子量39,400、重量平均分子量187,000の増粘されたポリエステル(B-2)を得た。ポリエステル(B-1)、(B-2)を試験管に採り180℃に放置し、MFR(メルトフローレート、JIS-K-7210A法、温度125℃、荷重2.16kg)ならびに色相変化を測定した。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

表 1

サンプル	色相 (ハーゼン)		MFR (125℃) (g/10分)	
	ブランク	空气中180℃ 5時間放置後	ブランク	空气中180℃ 5時間放置後
B-1	70	100	0.58	2.91
B-2	300	>500	0.31	11.7

【0041】すなわち、ジフェニルイソデシルホスファイトを安定剤として加えたポリエステルB-1は、色相の熱安定性が著しく向上していることが明らかである。

#### 【0042】実施例 3

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した3lのセパラブルフラスコに、1,4-シクロヘキサンジメタノール750g、セバシン酸1010g、三酸化アンチモン5gおよび酢酸亜鉛2gを仕込み、205~210℃、窒素気流中でエステル化して酸価9.2とした後、温度215~220℃、最終的には0.5torrの減圧下、8時間脱グリコール反応を行い、数平均分子量11,200、重量平均分子量57,500、淡アイボリー色を帯びた白色結晶、融点約80℃の脂肪族ポリエステル(d)が得られた。この脂肪族ポリエステル

(d)500gを1lのセパラブルフラスコに採り、窒

素気流中180℃に加熱熔融させて、亜リン酸0.5gを加えた。色相は無色となった。さらに、ヘキサメチレンジイソシアナート7gを加えた。粘度は急速に増大したがゲル化はしなかった。融点約76℃、数平均分子量16,900、重量平均分子量152,000の安定化された脂肪族ポリエステル(D-1)を得た。これは、熔融色相は、やや白濁していたがハーゼン色数50であり、180℃5時間加熱後で70と非常に安定していた。一方、亜リン酸を加えずに同一条件で反応して得られた増粘されたポリエステル(D-2)は、融点約76℃、数平均分子量16,000、重量平均分子量151,000であった。これのハーゼン色数は300、180℃5時間放置後は500以上となった。

【0043】実施例 4

50 攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付し

た1 lのセパラブルフラスコに、エチレングリコール205g、コハク酸354gを仕込み、窒素気流中200~205℃でエステル化して酸価7.4とした後、テトライソプロピルチタネート0.05gを加え、温度210~215℃、最終的には0.5 Torrの減圧下で脱グリコール反応を8時間行つた。得られた脂肪酸ポリエステル(e)は、融点110℃、淡黄色ワックス状で、重量平均分子量38,700、数平均分子量13,400であった。還流コンデンサー、滴下ロート、ガス導入管、温度計を付した0.5 lのセパラブルフラスコに、脂肪酸ポリエステル(e)を300gとり、窒素気流中180℃に加熱熔融した後、亜リン酸の10%ジオキサン溶液を3g(亜リン酸として0.3g)を加えた。やや黄色を帯びた樹脂は、ほぼ完全に無色となった。次いでヘキサメチレンジイソシアナート4gを攪拌しながら滴下した。粘度は急速に増大したがゲル化はしなかった。得られた生分解性高分子量脂肪酸ポリエステル(E)は、融点約111℃、白色ワックス状で重量平均分子量100,800、数平均分子量33,800であった。JIS K7210の190℃、荷重0.325kgでの生分解性高分子量脂肪酸ポリエステル(E)におけるMFRは、26g/10分であった。生分解性高分子量脂肪酸ポリエステル(E)を150℃でプレス成形し、4倍に延伸した厚さ約50μmのフィルムは透明で、その引張強さは15.6kg/mm<sup>2</sup>であり、ポリエチレンを大幅に上回っていた。この生分解性高分子量脂肪酸ポリエステル(E)から調製したフィルムを土中15cm下に埋め、生分解性テストを行ったところ、約6カ月後にはボロボロとなり、1年後には完全に崩壊して全く原形を止めなかった。

#### 【0044】実施例 5

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した2 lのセパラブルフラスコに、1,4-ブタンジオール395g、コハク酸418g、セバシン酸808gを仕込み、窒素気流中200~205℃でエステル化して酸価7.1とした後、テトライソプロピルチタネート0.08gを加え、温度210~215℃、最終的には0.6 Torrの減圧下で脱グリコール反応を8時間行つた。得られた脂肪酸ポリエステル(f)は、融点107℃、淡クリーム白色結晶で、重量平均分子量34,900、数平均分子量14,900であった。還流コンデンサー、滴下ロート、ガス導入管、温度計を付した1 lのセパラブルフラスコに、脂肪酸ポリエステル(f)を500gとり、窒素気流中180℃で加熱熔融した後、トリイソデシルホスファイト2.5gを加えた。色は、直ちにほぼ無色となった。次いでヘキサメチレンジイソシアナート6gを攪拌しながら滴下した。粘度は急速に増大したがゲル化はしなかった。得られた生分解性高分子量脂肪酸ポリエステル(F)は、融点約110℃、重量平均分子量173,000、数平均分子量32,200であった。JIS K7210の190℃、荷重2.16kgにおいて、生

分解性高分子量脂肪酸ポリエステル(F)のMFRは、0.8g/10分であつて、フィルム形成性が認められた。生分解性高分子量脂肪酸ポリエステル(F)を190℃でインフレーション法で成形した厚さ約40μmのフィルムの引張強さは、13.9kg/mm<sup>2</sup>であり、やや曇りを帯びた透明であつた。得られたフィルムを、群馬県赤城山麓の黒ボク土中20cm下に埋め、生分解性テストを行ったところ、約6カ月後には原形を止めない程度に崩壊していた。

#### 10 【0045】実施例 6

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した2 lのセパラブルフラスコに、1,4-シクロヘキサジメタノール453g、アジピン酸438gを仕込み、窒素気流中205~210℃でエステル化して酸価9.4とした後、テトライソプロピルチタネート0.1g、酢酸亜鉛1gを加え、温度220~225℃、最終的には0.3 Torrの減圧下で脱グリコール反応を7時間行つた。得られた脂肪酸ポリエステル(g)は、融点118℃、淡アイボリーを帯びた白色結晶で、重量平均分子量39,100、数平均分子量14,100であった。脂肪酸ポリエステル(g)500gを実施例6と同様の装置にとり、窒素気流中190℃で加熱熔融した後、トリフェニルホスファイト2.5gおよび亜リン酸の10%ジオキサン溶液1g(亜リン酸として0.1g)を加えた。熔融樹脂の色相はハーゼン200~250がほとんど瞬間的に50~70となった。次いでイソホロンジイソシアナート7gを攪拌しながら滴下した。粘度は急速に増大したがゲル化はしなかった。得られた生分解性高分子量脂肪酸ポリエステル(G)は、融点約120℃、重量平均分子量80,000、数平均分子量28,000であった。生分解性高分子量脂肪酸ポリエステル(G)をプレス成形した後、80℃で5倍延伸した厚さ約40μmの透明フィルムの強度は、14.7kg/mm<sup>2</sup>、実施例6と同様の土中埋没テストでは、半年後にはボロボロとなり、1年後には完全に消失した。

#### 【0046】実施例 7

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1 lのセパラブルフラスコに、1,4-ブタンジオール290g、無水コハク酸300g、無水トリメリット酸6gを仕込み、窒素気流中205~210℃でエステル化して酸価8.4とした後、テトライソプロピルチタネート0.08gを加え、温度215~220℃、最終的には0.5 Torrの減圧下で脱グリコール反応を8時間行つた。得られた脂肪酸ポリエステル(h)は、融点118℃、ややアイボリー色を帯びた白色結晶で、重量平均分子量108,000、数平均分子量24,300であった。脂肪酸ポリエステル(h)300gを実施例5と同様の装置にとり、窒素気流中190℃で加熱熔融した後、フェニルイソデシルホスファイト1gおよびポリリン酸0.1gを加えた。色は直ちにほとんど無色となつ

た。次いでヘキサメチレンジイソシアナート3量体を6g(ジオキサンの50%溶液として12g)加えた。粘度は急速に増大したがゲル化はしなかった。得られた生分解性高分子量脂肪族ポリエステル(H)は、融点約120°C、白色結晶、重量平均分子量193,000、数平均分子量28,700であった。生分解性高分子量脂肪族ポリエステル(H)をプレス成形した後、80°Cで3倍延伸した厚さ約50 $\mu$ mの透明フィルムの強度は、16.9kg/mm<sup>2</sup>、実施例6と同様の土中埋没テストでは、半年後には分解の兆候を認め、1年後にはボロボロにな

っていた。

【0047】

【発明の効果】本発明によって得られる生分解性高分子量脂肪族ポリエステルは、生分解性を備え、且つ従来から用いられているポリオレフィンと少なくとも同等の諸物性、成形性を有し、その上コストを極力少なく合成できる。また、成形時において、高温で長時間、特に空気に触れた状態で保持されても、熱安定性を損なって著しく着色することがない。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**